

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 03/036744 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/62, 4/02, 10/40

(21)国際出願番号: PCT/JP02/11075

(22)国際出願日: 2002年10月25日 (25.10.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2001-329072  
2001年10月26日 (26.10.2001) JP  
特願2002-79576 2002年3月20日 (20.03.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本  
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号  
Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 中山 昭  
(NAKAYAMA,Akira) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千  
代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会  
社内 Tokyo (JP). 鈴木 隆雄 (SUZUKI,Takao) [JP/JP];  
〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番

1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 森 英和  
(MORI,Hidekazu) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田  
区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内  
Tokyo (JP). 中村 勝也 (NAKAMURA,Katsuya) [JP/JP];  
〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6番  
1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 山川 雅裕  
(YAMAKAWA,Masahiro) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都  
千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会  
社内 Tokyo (JP).

(74)代理人: 和田 靖郎 (WADA,Yasuro); 〒100-0005 東京  
都 千代田区 丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式  
会社内 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイド」を参照。

(54) Title: SLURRY COMPOSITION, ELECTRODE AND SECONDARY CELL

(54)発明の名称: 電極用スラリー組成物、電極および二次電池

(57) Abstract: A slurry composition containing a binder, an active material and a liquid medium, characterized in that the binder comprises a polymer (X) having 60 to 95 mole % of a recurring unit derived from acrylonitrile or methacrylonitrile and 5 to 30 mole % of a recurring unit derived from at least one monomer selected from among 1-olefins and compounds represented by the general formula (1):  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$  (1) wherein R<sup>1</sup> represents a hydrogen atom or a methyl group and R<sup>2</sup> represents an alkyl group, and the liquid medium can dissolve the polymer X. The slurry composition allows the manufacture of a lithium secondary cell which has enhanced cell capacity and good charge-discharge characteristics and improved in rate characteristics for charging.

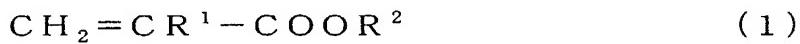
[続葉有]

WO 03/036744 A1



## (57) 要約:

バインダーと、活物質と、液状媒体とを含有してなる電極用スラリー組成物であって、該バインダーが、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り返し単位 60～95 モル%と、1-オレフィンおよび一般式 (1) で表される化合物



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>はアルキル基を示す。)

から選ばれる少なくとも1種の単量体由来の繰り返し単位 5～30 モル%とを有するポリマーXを含有し、該液状媒体がポリマーXを溶解するものであることを特徴とする電極用スラリー組成物である。この組成物によれば、高い電池容量と良好な充放電サイクル特性を有し、レート特性の改善されたリチウムイオン二次電池を実現することができる。

## 明 細 書

### 電極用スラリー組成物、電極および二次電池

#### 発明の属する技術分野

本発明は電極用スラリー組成物、それを用いて製造される電極および該電極を有する二次電池に関する。

#### 背景技術

近年、ノート型パソコンや携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。そしてこれらの電源には、リチウムイオン二次電池が多用されている。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、これに伴い電池の高性能化、特に高容量化と充電速度（レート特性）の向上が強く求められている。

リチウムイオン二次電池は、正極と負極とをセパレーターを介して配置し、電解液とともに容器内に収納した構造を有する。電極（正極および負極）は、電極活性物質（以下、単に活性物質と記すことがある。）と、必要に応じて導電付与剤などを電極用バインダーポリマー（以下、単にバインダーと記すことがある。）によりアルミニウムや銅などの集電体に結着させたものである。電極は、通常、バインダーを液状媒体に溶解または分散させ、これに活性物質などを混合して得られる二次電池電極用スラリー組成物を集電体に塗布して、該液状媒体を乾燥などにより除去して、混合層として結着させて形成される。

電池容量は、活性物質の充填量に強く影響される。一方、レート特性は電子の移動の容易さに影響され、レート特性の向上にはカーボンなどの導電付与剤の增量が効果的である。電池という限られた空間内で活性物質と導電付与剤を增量するには、バインダー量を低減する必要がある。しかしながら、バインダー量を少なくすると活性物質の結着性が損なわれるという問題があった。そのため、使用量が少なくとも活性物質を強く結着できるバインダーが求められている。

従来、リチウムイオン二次電池の正極用バインダーとしてはポリフッ化ビ

ニリデンなどのフッ素含有ポリマーが汎用されているが、結着力や柔軟性が不足しているので電池の高容量化やレート特性の向上は困難であった。

上記のフッ素含有ポリマーの欠点を改善する方法として、ゴム系高分子バインダーを用いることが提案された(特開平4-255670号公報)。しかし、ゴム系高分子を用いて電極を作成すると結着力や柔軟性は改善し得るもの、電池のサイクル特性が劣り、繰り返し充放電により電池容量が低下したり、レート特性が悪化するという問題があった。これは、バインダーが電解液により膨潤するため、結着性が次第に低下して集電体から活物質が剥離したり、バインダーが集電体を覆って電子の移動を妨げたりするためと考えられる。

このように、これまで、電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることは困難であった。

### 発明の開示

本発明の目的は、電解液に対する膨潤度が低く、かつ結着性が良好なバインダーを含有する電極用スラリー組成物、および該スラリー組成物を用いて製造される電極を提供することである。

また本発明の他の目的は、電池の高容量化とレート特性の向上を達成した二次電池を提供することである。

本発明者らは、アクリロニトリル単位またはメタクリロニトリル単位と、特定の1-オレフィンまたは(メタ)アクリル酸エステル単位を有する特定組成の共重合体からなるバインダーは、電解液に対する膨潤度が低くかつ結着性が良好であることを見出した。さらに、該重合体を含む電極用スラリー組成物を用いて製造したリチウムイオン二次電池は高い電池容量と良好な充放電サイクル特性およびレート特性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

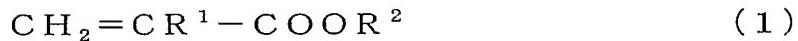
かくして本発明によれば、下記〔1〕～〔4〕が提供される。

〔1〕バインダーと電極活物質と液状媒体とを含有してなる電極用スラリー組成物であつて、

該バインダーが、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り

返し単位 60～95 モル%と、

1-オレフィンおよび一般式（1）で表される化合物



（式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>はアルキル基を示す。）

から選ばれる少なくとも 1 種の单量体由来の繰り返し単位 5～30 モル%とを有するポリマー X を含有し、

該液状媒体がポリマー X を溶解するものであることを特徴とする電極用スラリー組成物。

[2] バインダーが、−80～0 °C のガラス転移温度と 5 重量%以下の N-メチルピロリドン不溶分とを有するポリマー Y をさらに含み、

ポリマー X およびポリマー Y の含有量の割合が、X : Y の重量比で 1 : 1 0～10 : 1 である上記 [1] 記載の電極用スラリー組成物。

[3] バインダーが、−80～0 °C のガラス転移温度と 50 重量%以上の N-メチルピロリドン不溶分とを有するポリマー Z をさらに含み、

ポリマー X およびポリマー Z の含有量の割合が、X : Z の重量比で 1 : 1 0～10 : 1 である上記 [1] 記載の電極用スラリー組成物。

[4] バインダーが、ポリマー X、ポリマー Y およびポリマー Z を含有し、これらの含有量の割合が、(X+Y) : Z の重量比で 5 : 1～1 : 5 である上記 [1] 記載の電極用スラリー組成物。

[1]～[4] の電極用スラリー組成物は、リチウムイオン二次電池の正極用であることが好ましい。

上記液状媒体は、N-メチルピロリドンであることが好ましい。

上記ポリマー Y は、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体水素化物であることが好ましい。

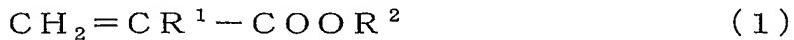
上記ポリマー Z は、アクリルゴムであることが好ましい。

また、本発明によれば、下記 [5]～[9] が提供される。

[5] 少なくともバインダーと電極活物質とを含有する混合層が集電体に接着してある電極であって、

該バインダーが、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り返し単位 60～95 モル%と、

1-オレフィンおよび一般式（1）で表される化合物



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>はアルキル基を示す。)

から選ばれる少なくとも1種の単量体由来の繰り返し単位5～30モル%と  
を有するポリマーXを含有するものであることを特徴とする電極。

[6] バインダーが、-80～0℃のガラス転移温度と5重量%以下のN-  
メチルピロリドン不溶分とを有するポリマーYをさらに含み、

ポリマーXおよびポリマーYの含有量の割合が、X：Yの重量比で1：1  
0～10：1である上記〔5〕記載の電極。

[7] バインダーが、-80～0℃のガラス転移温度と50重量%以上のN-  
メチルピロリドン不溶分とを有するポリマーZをさらに含み、

ポリマーXおよびポリマーZの含有量の割合が、X：Zの重量比で1：1  
0～10：1である上記〔5〕記載の電極。

[8] バインダーが、ポリマーX、ポリマーYおよびポリマーZを含有し、  
それらの含有量の割合が、(X+Y)：Zの重量比で5：1～1：5である上  
記〔5〕記載の電極。

[9] 上記〔5〕～〔8〕のいずれかに記載の電極を有する二次電池。

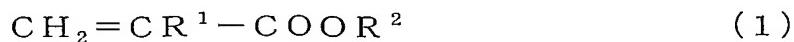
#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を、1) 電極用スラリー組成物、2) 電極、3) 二次電池に  
項分けして詳細に説明する。

##### 1) 電極用スラリー組成物

本発明の電極用スラリー組成物（以下、単に「スラリー組成物」と記すこと  
がある。）は、電極活物質、それを集電体に結着するためのバインダーおよ  
び液状媒体を含有してなるものである。

本発明のスラリー組成物におけるバインダーは、アクリロニトリルまたは  
メタクリロニトリル由来の繰り返し単位と、1-オレフィンおよび一般式  
(1) で表される化合物



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>はアルキル基を示す。)

から選ばれる少なくとも1種以上の単量体（以下、第2の単量体ということがある。）由来の繰り返し単位を含有するポリマーXを必須成分とするものである。

ポリマーX中のアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り返し単位含有量は、ポリマーXの全量に対して60～95モル%、好ましくは65～90モル%である。アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り返し単位含有量が少なすぎると電解液に対する膨潤度が大きくなるため、結着持続性が劣りサイクル特性が低下する。逆に、多すぎると活物質の結着性が劣る。

ポリマーX中の、第2の単量体由来の繰り返し単位の含有量は5～30モル%、好ましくは10～25モル%である。第2の単量体由来の繰り返し単位の含有量が少なすぎると活物質の結着性が劣るとともに、スラリー組成物を集電体へ塗布する際に均一に塗布することが困難になる。逆に、過度に多い場合でも、かえって活物質の結着性は低下する。さらに、電解液に対する膨潤度も大きくなる傾向がある。

ポリマーXの製法は特に限定されない。例えば、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルと第2の単量体を、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、溶液重合法または塊状重合法などの公知の重合法により共重合して得ることができる。第2の単量体として用いられる1-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセンなどが挙げられ、中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数が2～4の1-オレフィンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

前記一般式（1）で表される化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステル類；

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、

メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸アルキルエステル類；などが挙げられる。

中でも、前記一般式(1)においてR<sup>2</sup>が炭素数3以下の化合物が好ましく、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルがより好ましい。

また、例えば、ブタジエンなどの共役ジエン類を原料単量体の一部として用いて得られた重合体を水素化することにより第2の単量体単位由来の構造を有するようにしてもよい。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。

これら第2の単量体単位由来の構造を形成し得る単量体は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

ポリマーXは、本発明のスラリー組成物に用いる液状媒体に溶解するものであれば、その他の共重合可能な単量体由来の単位を含有していてもよい。

上記共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどのアルキル基に水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル；メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリル酸エステル；アルキル基にリン酸残基、スルホン酸残基、ホウ酸残基などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；が挙げられる。

これらの単量体は2種以上併用してもよく、これらの単量体単位の含有量の合計は35モル%以下、好ましくは20モル%以下である。

ポリマーXのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は通常0°Cより高く、好ましくは50~90°Cである。ポリマーXの  $T_g$  が過度に低いと、電極をプレスして電極密度を高める際に十分に電極密度を上げられない場合がある。

本発明の電極用スラリー組成物において、ポリマーXは単独でバインダーとして用いることができるが、他のポリマーと併用してもよい。ポリマーXと併用できるポリマーは特に限定されないが、好ましいポリマーとしては、 $T_g$  が-80~-0°Cであり、かつN-メチルピロリドン(以下、「NMP」と記すことがある。)に対する不溶分量が5重量%以下、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下であるポリマーYが挙げられる。ポリマーYを併用することにより、活物質などの固形分が沈降しにくく、安定性の高いスラリー組成物が得られる。

NMP不溶分量は、NMP 20ミリリットルにポリマー0.2gを温度60°Cで72時間浸漬した後、80メッシュの篩でろ過し、篩上の成分を乾燥して求めた重量を浸漬前のポリマー重量(0.2g)で除して求められる百分率で表わす。

ポリマーYの  $T_g$  は、-80~-0°C、好ましくは-60~-5°Cであり、より好ましくは-40~-10°Cである。 $T_g$  が高すぎると、ポリマーYが活物質などと集電体上に形成する電極混合層(以下、「混合層」と記すことがある。)に柔軟性がなく、電池の充放電を繰り返すと混合層にクラックが生じて活物質が集電体から脱落しやすくなるおそれがある。また、 $T_g$  が低すぎると電池容量が低下する可能性がある。

ポリマーYの構成単位の单量体としては、特に限定はないが、フッ素を含有しない单量体が好ましい。具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペントン、イソブテン、3-メチル-1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィン類；アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-デシル、メタクリル酸n-ラウリルなどのメタクリル酸エステル類；2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエ

ン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどの共役ジエン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物；などが挙げられる。

ポリマーYは、ブロック共重合体やランダム共重合体であってもよい。

ポリマーYの好ましい例としては、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体およびその水素化物、エチレン/アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン/アクリル酸メチル共重合体、ステレン/ブタジエン共重合体、ブタジエンゴム、エチレン/プロピレン/非共役ジエン三元共重合体(E P D M)、エチレン/ビニルアルコール共重合体などが挙げられ、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体水素化物が特に好ましい。

ポリマーYの製法は特に限定されない。例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により重合して得ることができる。

ポリマーXと併用するポリマーとして、 $T_g$ が-80~0°CでNMPに対する不溶分量が50重量%以上であるポリマーZも好適に用いることができる。ポリマーZを用いることにより、バインダー全体としては液状媒体にある程度溶解してスラリー組成物が塗工に好適な高粘度になるようにしつつ、未溶解のバインダーが纖維状ないし粒子状を保持することによりバインダーが活物質の表面を覆い隠して電池反応を阻害することのないようにすることができる。

ポリマーZの $T_g$ は、-80~0°C、好ましくは-60~-5°C、より好ましくは-50~-10°Cである。 $T_g$ が高すぎると、電極の柔軟性が低下し、充放電を繰り返した際に活物質の集電体からの剥離が起きやすくなる。また、 $T_g$ が低すぎると電池容量の低下を招く場合がある。

ポリマーZの構成単位の单量体としては、特に限定はなく、ポリマーXおよびポリマーYを構成する单量体として例示したものをいずれも用いることができる。ポリマーZが上記範囲の $T_g$ を有するようにするためには、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸n-オクチル、メタクリル

酸n-デシル、メタクリル酸n-ラウリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン；由来の繰り返し単位を有することが好ましい。

また、ポリマーZのNMPに対する不溶分は、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。NMP不溶分量が過度に小さいと活物質の結着持続性が低下し、繰り返し充放電による容量減が起こる場合がある。

ポリマーZが上記範囲のNMP不溶分量を含有するためには、多官能エチレン性不飽和单量体を单量体成分に加えて架橋重合体を形成させることが好ましい。多官能エチレン性不飽和单量体の使用量は、ポリマーZ製造のための全单量体使用量に対する割合が、通常、0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるようとする。

多官能エチレン性不飽和单量体の例としては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；が挙げられる。

また、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類を共重合させたポリマーを用いる場合は、重合温度、重合転化率および分子量調整剤の量などの重合反応条件を適宜調整することにより架橋ポリマーとすることができる。

上記の各特性を備えたポリマーZの例としては、アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸/メタクリロニトリル/ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル/アクリロニトリル/ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル/アクリル酸/トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などのアクリルゴム；アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル/ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム；が挙げられる。中でも、アクリルゴムが特に好ましい。

ポリマーZの粒子径は、好ましくは0.005～1000μm、より好ましくは0.01～100μm、特に好ましくは0.05～10μmである。粒子径が大きすぎるとバインダーとして必要な量が多くなりすぎ、電極の内部抵抗が増加する。逆に、粒子径が小さすぎると活物質の表面を覆い隠して電池反応を阻害してしまう。

ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

ポリマーZの製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により重合して得ることができるが、乳化重合法で製造することが、液状媒体に分散したときの粒子径の制御が容易であるので好ましい。

ポリマーXとポリマーYまたはポリマーZを併用する場合において、それぞれの含有量の割合は特に限定されないが、それぞれの重量比で、X:YまたはX:Zが通常1:10～10:1、好ましくは1:5～5:1、より好ましくは1:3～3:1である。

また、ポリマーX、ポリマーY、ポリマーZの3種を併用してもよい。この場合の各ポリマーの含有量の割合は、(X+Y):Zの重量比で、1:5～5:1が好ましく、1:3～3:1がより好ましく、1:2～2:1が特に好ましい。ポリマーZの量が過度に多いと、結着性は向上するものの、スラリーの流動性が低下し、電極に塗布して得られる混合層が平滑でなくなるおそれがある。

本発明における全バインダーの量は、活物質100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.2～4重量部、特に好ましくは0.5～3重量部である。全バインダー量が少なすぎると電極から活物質が脱落しやすくなるおそれがあり、逆に多すぎると活物質がバインダーに覆い隠されて電池反応が阻害される可能性がある。

本発明の二次電池電極用スラリー組成物に用いる液状媒体は、ポリマーXを溶解する液体であれば特に制限されないが、常圧における沸点が好ましくは80°C以上350°C以下、より好ましくは100°C以上300°C以下のもの

のである。

かかる液状媒体の例としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。中でもN-メチルピロリドンが、集電体への塗布性やポリマーZの分散性が良好なので特に好ましい。

本発明のスラリー組成物において液状媒体の量は、バインダーや後述する活物質および導電付与剤の種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。バインダー、活物質および導電付与剤を合わせた固形分の濃度は、好ましくは50～95重量%、より好ましくは70～90重量%である。

本発明のスラリー組成物に用いられる活物質は、電池やキャパシタの種類により適宜選択される。本発明のスラリー組成物は、正極、負極のいずれにも使用することができ、正極に使用するのが好ましく、リチウムイオン二次電池の正極に用いるのがより好ましい。

リチウムイオン二次電池に用いる場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。正極活物質としては、例えば、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのリチウム含有複合金属酸化物；TiS<sub>2</sub>、TiS<sub>3</sub>、非晶質MoS<sub>3</sub>などの遷移金属硫化物；Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、非晶質V<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>などの遷移金属酸化物；が例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。

また、負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ(MCMB)、ピッチ系炭素纖維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子などが挙げられる。活物質の形状や大きさについては特に制限はなく、機械的改質法により表面に導電付与剤を付着させたものも使用できる。

電気化学キャパシタに用いる場合、活物質は、通常の電気化学キャパシタで使用されるものであれば、いずれも用いることができる。正極および負極の活物質としては、例えば、活性炭が挙げられる。

本発明のスラリー組成物には、必要に応じて導電付与剤が添加される。導

電付与剤としては、リチウムイオン二次電池ではグラファイト、活性炭などのカーボンが用いられる。

ニッケル水素二次電池で用いられる導電付与剤は、正極では酸化コバルト、負極ではニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボンなどを挙げることができる。

上記両電池において、カーボンとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素纖維、フラーレン類を挙げることができる。中でも、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。

導電付与剤の使用量は、活物質100重量部あたり、通常、1～20重量部、好ましくは2～10重量部である。

上記のスラリー組成物には、その他必要に応じて粘度調整剤、流動化剤などを添加してもよい。

本発明の電極用スラリー組成物は、前記各成分を混合して製造される。混合方法および混合順序は特に限定されない。例えば、ポリマーZを液状媒体に分散させた分散液にポリマーXおよびポリマーYと活物質と導電付与剤を加え、混合機により混合して製造できる。分散の程度は粒ゲージにより測定可能であるが、少なくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ より大きい凝集物が無くなるように混合分散することが好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、らい漬機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。

## 2) 電極

本発明の電極は、少なくとも前記のバインダーと活物質を含有する混合層が集電体に結着してあるものである。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。リチウムイオン二次電池では、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものであるが、特に正極にアルミニウムを、負極に銅を用いた場合、本発明のバインダー組成物の効果が最もよく現れる。リチウムイオン二次電池の集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

ニッケル水素二次電池では、パンチングメタル、エキスバンドメタル、金

網、発泡金属、網状金属纖維焼結体、金属メッキ樹脂板などを用いることができる。

本発明の電極は、集電体に、本発明の電極用スラリー組成物を塗布し、乾燥することにより、バインダーおよび活物質、さらに必要に応じ加えられた導電付与剤、増粘剤などを含有する混合層を結着させることで製造することができる。

スラリー組成物の集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布するスラリー量も特に制限されないが、液状媒体を乾燥して除去した後に形成される、活物質、バインダーなどからなる混合層の厚さが、通常、0.005～5 mm、好ましくは0.01～2 mmになる量が一般的である。乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥速度は、通常は応力集中によって混合層に亀裂が入ったり、混合層が集電体から剥離したりしない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体が除去できるように調整する。

更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

### 3) 二次電池

本発明の二次電池は、上記の電極や電解液を含み、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造されるものである。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

電解液は、通常の二次電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状で

もよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。

リチウムイオン二次電池の電解質としては、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{S}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

これらの電解質を溶解させる媒体は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類； $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上の混合溶媒として使用することができる。

また、ニッケル水素二次電池の電解質としては、例えば、従来公知の濃度が5モル／リットル以上の水酸化カリウム水溶液を使用することができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準である。

実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

#### (1) ポリマーの電解液溶媒膨潤度

ポリマー0.2gをN-メチルピロリドン(NMP)10ミリリットルに溶解させた液をポリテトラフロオロエチレン製シートにキャストし、乾燥してキャストフィルムを得る。このキャストフィルム $4 \text{ cm}^2$ を切り取って重量を測定した後、温度60°Cの電解液溶媒中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーで拭きとつてすぐに重量を測定し、(浸漬後重量) / (浸漬前重量)の値を電解液溶媒膨潤度とした。なお、電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメ

チルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの5種の溶媒を20°Cでの体積比で1：1：1：1：1の割合で混合した混合溶媒を用いた。

#### (2) NMP不溶分量

ポリマーのNMP不溶分量は、ポリマー0.2gをNMP20ミリリットルに60°Cで72時間浸漬した後、80メッシュの篩で濾過し、篩上の成分を乾燥して求めた重量の、元のポリマー重量に対する百分率で示す。

#### (3) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

ポリマーのT<sub>g</sub>は、示差走査型熱量計 (DSC) により、10°C/分で昇温して測定した。

#### (4) 粒子径

ポリマーの粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

#### (5) スラリー沈降性

スラリー組成物を高さ40mm、容積5mlの円筒ガラス瓶に高さ25mmになるように仕込み、密栓をして静置し、24時間後にガラス瓶中のスラリー組成物の上部5mm相当をサンプリングし、固形分濃度を測定した。下式により固形分濃度の変化率を求めた。変化率の値が小さいほどスラリー沈降性の度合いが小さい。

$$\text{変化率 (\%)} = \{ 1 - (\text{経時上層固形分濃度} / \text{初期固形分濃度}) \} \times 100$$

#### (6) ピール強度

##### 正極の製造

正極用スラリーをアルミニウム箔（厚さ20μm）にドクターブレード法によって均一に塗布し、120°Cで45分間乾燥機で乾燥した。さらに真空乾燥機にて0.6kPa、120°Cで2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって電極密度が3.3g/cm<sup>3</sup>となるように圧縮して正極を得た。

##### 負極の製造

負極用スラリーを銅箔（厚さ18μm）にドクターブレード法によって均

一に塗布し、正極と同様の条件で乾燥した。2軸のロールプレスによって電極密度が $1.4 \text{ g/cm}^3$ となるように圧縮して負極を得た。

#### ピール強度の測定

上記により得た電極（正極または負極）を幅 $2.5 \text{ cm}$ ×長さ $10 \text{ cm}$ の矩形に切り、電極表面にセロハンテープを貼り付け、電極を固定し、テープを $50 \text{ mm/min}$ の速度で $180^\circ$ 方向に剥離したときの強度（ $\text{N/cm}$ ）を10回測定し、その平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

#### （7）電池容量

#### コイン型電池（正極評価用）の製造

正極評価では、負極としては金属リチウムを用いた。

上記（6）に記す方法で製造した正極を直径 $15 \text{ mm}$ の円形に切り抜き、直径 $18 \text{ mm}$ 、厚さ $25 \mu\text{m}$ の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、負極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレーターとは反対側の金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径 $20 \text{ mm}$ 、高さ $1.8 \text{ mm}$ 、ステンレス鋼厚さ $0.25 \text{ mm}$ ）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ $0.2 \text{ mm}$ のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径 $20 \text{ mm}$ 、厚さ約 $2 \text{ mm}$ のコイン型電池（正極評価用）を製造した。電解液はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを $20^\circ\text{C}$ での体積比で $1:2$ の割合で混合した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

#### コイン型電池（負極評価用）の製造

負極評価では、正極としては金属リチウムを用いた。

上記（6）に記す方法で製造した負極を直径 $15 \text{ mm}$ の円形に切り抜き、セパレーターを介在させて、正極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレーターとは反対側の金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れコイン型外装容器中に収納し、後の工程は正極評価用電池と同様にしてコイン型電池（負極評価用）を製造した。なお、セパレーターおよびコイン型外装容

器も、正極評価用と同種のものを用いた。

#### 電池容量の測定

上記の方法で製造したコイン型電池を用いて、正極の評価においては 3 V から 4.2 V まで、負極の評価においては 0 V から 1.2 V まで、所定の温度で 0.1 C の定電流法によって測定した 3 サイクル目の放電容量（初期放電容量）として電池容量を求めた。単位は mA h / g （活物質当たり）である。

#### (8) 充放電サイクル特性

初期放電容量の測定と同様にして 3 サイクル目および 50 サイクル目の放電容量を測定し、3 サイクル目の放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど容量減が少ないことを示す。

#### (9) 充放電レート特性

測定条件を、定電流量を 1 C に変更したほかは、初期放電容量の測定と同様に各定電流量における 3 サイクル目の放電容量を測定した。3 サイクル目における 0.1 C での放電容量に対する 1 C での放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど、高速充放電が可能なことを示す。

バインダーとして用いた各ポリマーの組成、製法および物性を、ポリマー X 成分、ポリマー Y 成分、ポリマー Z 成分に分けてそれぞれ表 1 ~ 3 に示す。ここで、ポリマー Y-1 はアクリロニトリル-ブタジエンゴムの水素化物であり、ポリマー組成中のエチレン単位はブタジエン単位を水素化したことによるものである。なお、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）は #1100（クレハ化学社製、NMP 不溶分量 0.1 重量%未満）を用いた。

表1

	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11
<b>ポリマー組成(モル%)</b>											
アクリロニトリル	78	85	91	82	78	78	87	89	80	82	84
エチレン	22	15	9			15				18	
プロピレン				18							16
1-ブテン					22						
アクリル酸メチル						7	13		14		
メタクリル酸メチル								11	6		
<b>ポリマーの製法と物性</b>											
製法(重合方法)	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	懸濁	懸濁	懸濁	溶液	溶液
Tg(°C)	68	78	85	81	62	53	80	98	80	74	83
電解液溶媒膨潤度	1.5	1.3	1.3	1.6	1.7	1.8	1.7	1.7	1.9	1.5	1.6

表1 続き

	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	X'-1	X'-2	X'-3	X'-4
<b>ポリマー組成(モル%)</b>										
アクリロニトリル	88	80	92	90	85	80	100	35	63	30
エチレン				10					23	
プロピレン						20				
1-ブテン	12									
アクリル酸メチル		20			15			42		40
メタクリル酸メチル			8					23	14	30
<b>ポリマーの製法と物性</b>										
製法(重合方法)	乳化	懸濁	懸濁	溶液	溶液	溶液	懸濁	懸濁	溶液	懸濁
Tg(°C)	78	72	98	86	78	80	97	59	73	63
電解液溶媒膨潤度	1.6	1.8	1.4	1.3	1.8	1.7	1.1	7.2	5.7	9.6

表2

	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
<b>ポリマー組成(モル%)</b>				
エチレン	75	45		
ブタジエン			60	
アクリル酸メチル		55	40	
アクリル酸2-エチルヘキシル				68
メタクリル酸				6
スチレン				26
アクリロニトリル	25			
<b>ポリマーの物性</b>				
Tg(°C)	-22	-13	-10	-43
NMP不溶分量(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表3

	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9
<b>ポリマー組成(モル%)</b>									
アクリル酸エチル				70					
アクリル酸ブチル		55			82				
アクリル酸2-エチルヘキシン	72					76	62	72	76
メタクリル酸メチル							15		
アクリロニトリル		44	61		15				20
メタクリロニトリル	20					20	20	25	
メタクリル酸	7				2	3	2		
スチレン				28					
ブタジエン			38.9						
ジエチレングリコール ジメタクリレート	1	1		2	1	1	1	3	4
トリメチロールプロパン トリメタクリレート			0.1						
<b>ポリマーの物性</b>									
Tg(°C)	-47	-42	-25	15	-40	-47	-30	-51	-54
NMP不溶分量(%)	85	89	86	98	88	85	82	95	97
粒子径(μm)	0.20	0.20	0.08	0.13	0.12	0.15	0.16	0.23	0.12

実施例 1

ポリマーX-1 1. 5部をNMPに溶解した溶液に、活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)100部、導電付与剤としてアセチレンブラック(電気化学社製: HS-100)3部を混合し、固形分が77%となるようにさらにNMPを添加して、プラネタリーミキサーで攪拌・混合して均一な正極用スラリーを得た。このスラリーを用いて正極および二次電池を作製した。正極のピール強度、および25°Cで二次電池の特性を測定した結果を表4に示す。

表4

	実 施 例									比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
ポリマー種	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X'-1	X'-2	X'-3
電極種	正極	正極	正極	正極	正極	正極	正極	正極	負極	正極	正極	正極
ピール強度(N/cm)	0.27	0.24	0.23	0.28	0.27	0.28	0.24	0.22	0.23	0.10	0.12	0.15
電池容量(mAh/g)	142	144	144	143	143	141	142	141	330	138	121	126
充放電サイクル特性(%)	67	64	61	66	67	67	63	61	63	38	34	40
充放電レート特性(%)	48	41	42	44	46	43	44	41	42	28	21	24

実施例 2～8、比較例 1～3

ポリマーX成分として表4に示すポリマーを用いた他は実施例1と同様にしてスラリー組成物を調製した。これらのスラリー組成物を用いて作製した正極および二次電池について、実施例1と同様に特性を測定した結果を表4に記す。

実施例 9

ポリマーX-9 5部をNMPに溶解した溶液に、活物質としてMCMB 9.5部を混合し、固形分が68%となるようにさらにNMPを添加して、攪拌・混合して均一な負極用スラリーを得た。このスラリーを用いて負極および二次電池を作製した。負極のピール強度、および25°Cで二次電池の特性を測定した結果を表4に示す。

実施例 10

ポリマーY-1を0.6部含むNMP溶液に導電付与剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製、HS-100）3部を加えて顔料分散機で分散し、NMPを加えて固形分濃度35%のカーボン塗料を調製した。

次いで2対のフック型回転翼を有するプラネタリーミキサーにコバルト酸リチウム100部と、ポリマーX-15を0.2部含むNMP溶液とを仕込み、ここに上記のカーボン塗料12.8部とNMPとを加えて固形分濃度83%として1時間混合した後、さらにNMPを加えて固形分濃度78%として10分間混合してリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を得た。スラリー組成物の粘度は3,660 mPa·s、スラリー沈降性の変化率は24時間後で3.3%であった。このスラリー組成物を用いて作製した電極および二次電池の特性を25°Cで測定した結果を表5に記す。

表5

	10	11	12	13	14	比較例				
						4	5	6	7	8
ポリマーX成分	X-15	X-15	X-16	X-16	X-17					X'-4
ポリマーX添加量(部)	0.2	0.2	0.4	0.2	0.5					0.2
ポリマーY成分	Y-1	Y-2	Y-1	Y-3	Y-1			Y-1	Y-3	Y-2
ポリマーY添加量(部)	0.6	0.6	0.4	0.6	0.3			0.8	0.4	0.6
その他のバインダー						PVDF	PVDF		PVDF	
添加量(部)						2	6		0.4	
スラリー沈降性(%)	3.3	2.8	2.4	3.5	1.1	10.6	2.2	1.2	9.3	5.5
ピール強度(N/cm)	0.25	0.21	0.32	0.19	0.25	0.06	0.24	0.11	0.08	0.18
電池容量(mAh/g)	144	141	142	140	140	測定不能	132	141	130	135
充放電サイクル特性(%)	72	69	73	66	70	測定不能	55	44	42	47
充放電レート特性(%)	68	66	67	64	65	測定不能	30	63	38	42

実施例 11～14、比較例 4～8

表5に示す成分および量の配合で実施例10と同様にしてスラリー組成物を調製し、スラリー組成物、該スラリー組成物を用いて作製した電極および

二次電池の特性を試験した。試験結果を表 5 に記す。なお、比較例 4においては、結着力が弱く、作成した電極にひびが入ったため、電池性能の測定はできなかった。

### 実施例 15

ポリマー X-10 0.8 部を NMP に溶解した溶液と、ポリマー Z-1 1.5 部を NMP に分散した分散液を混合した。この混合液に活性物質としてコバルト酸リチウム 100 部、導電付与剤としてアセチレンブラック（電気化学社製：HS-100）5 部を加え、固形分が 75 % となるようにさらに NMP を添加して、プラネタリーミキサーを用いて攪拌・混合して均一な正極用スラリーを得た。このスラリーを用いて正極および二次電池を作製した。正極のピール強度、30 °C で測定した電池容量、および 60 °C で測定した充放電サイクル特性および充放電レート特性の結果を表 6 に示す。

表6

	実施例								比較例	
	15	16	17	18	19	20	21	22	9	10
ポリマーX成分	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-10	X-10	X-10	X'-1	X'-2
ポリマーX添加量 (部)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ポリマーZ成分	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-1	Z-1
ポリマーZ添加量 (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ピール強度 (N/cm)	0.34	0.32	0.36	0.33	0.30	0.33	0.32	0.29	0.21	0.24
電池容量 (mAh/g)	144	142	142	141	141	143	142	138	135	132
充放電サイクル特性 (%)	65	66	62	60	61	65	63	52	40	32
充放電レート特性 (%)	44	40	43	40	42	42	44	35	29	25

### 実施例 16～22、比較例 9, 10

ポリマーとして表 6 に示す組成のものを用いたほかは、実施例 15 と同様に各種特性を測定した。結果を表 6 に示す。

### 実施例 23

実施例 10 において、予めコバルト酸リチウムとポリマー Z-5 (0.4 部) と NMP とで、1 時間混練して固形分濃度 87 % の分散液を調製しておき、そこにポリマー Y-1 およびポリマー X-15 を NMP に溶解した溶液を固形分基準でそれぞれ 0.2 部添加してカーボン塗料を調製したことの他は実施例 10 と同様に行ってリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を得た。このスラリー組成物の粘度は 2, 400 mPa · s、スラリー沈降性の変化率は 2.5 % であった。このスラリー組成物を用いて作製した電極

および二次電池の特性を 25 °C で測定した結果を表 7 に記す。

表7

	実施例					
	23	24	25	26	27	28
ポリマーX成分	X-15	X-16	X-16	X-17	X-7	X-1
ポリマーX添加量 (部)	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2
ポリマーY成分	Y-1	Y-2	Y-2	Y-1	Y-1	Y-1
ポリマーY添加量 (部)	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2
ポリマーZ成分	Z-5	Z-5	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9
ポリマーZ添加量 (部)	0.4	0.3	0.4	0.2	0.4	0.4
スラリー沈降性(%)	2.5	2.1	2.8	2.7	2.2	2.5
ピール強度(N/cm)	0.32	0.31	0.33	0.30	0.32	0.33
電池容量(mAh/g)	142	143	145	142	144	143
充放電サイクル特性(%)	68	66	70	72	68	67
充放電レート特性(%)	65	66	62	62	66	64

#### 実施例 24～28

表 7 に示す成分および量の配合で実施例 7 と同様にしてスラリー組成物を調製し、スラリー組成物、該スラリー組成物を用いて作製した電極および二次電池の特性を試験した。試験結果を表 7 に記す。

以上から明らかなように、本発明のスラリー組成物を用いて電極を作成すると、バインダーポリマーの使用量が少なくてもピール強度が大きく、高い結着性能を示す。また、この電極を有するリチウムイオン二次電池は、高い電池容量を有し、かつ良好な充放電サイクル特性およびレート特性を示した。

#### 産業上の利用可能性

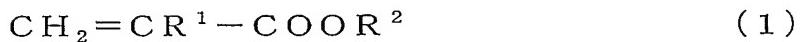
本発明の電極用スラリー組成物を用いると、電解液に対する膨潤性が低く、活物質の結着性に優れた電極が得られるので、各種電池や電気化学キャパシタなどの電極の製造に好適に使用できる。

特にリチウムイオン二次電池の正極用として優れており、この電極を備えたリチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れる。

## 請求の範囲

1. バインダーと電極活物質と液状媒体とを含有してなる電極用スラリー組成物であつて、

該バインダーが、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り返し単位 60～95モル%と、1-オレフインおよび一般式(1)で表される化合物



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>はアルキル基を示す。)から選ばれる少なくとも1種の单量体由来の繰り返し単位5～30モル%とを有するポリマーXを含有し、

該液状媒体がポリマーXを溶解するものであることを特徴とする電極用スラリー組成物。

2. バインダーが、-80～0℃のガラス転移温度と5重量%以下のN-メチルピロリドン不溶分とを有するポリマーYをさらに含み、

ポリマーXおよびポリマーYの含有量の割合が、X：Yの重量比で1：10～10：1である請求項1記載の電極用スラリー組成物。

3. バインダーが、-80～0℃のガラス転移温度と50重量%以上のN-メチルピロリドン不溶分とを有するポリマーZをさらに含み、

ポリマーXおよびポリマーZの含有量の割合が、X：Zの重量比で1：10～10：1である請求項1記載の電極用スラリー組成物。

4. バインダーが、ポリマーX、ポリマーYおよびポリマーZを含有し、これらの含有量の割合が、(X+Y)：Zの重量比で5：1～1：5である請求項1記載の電極用スラリー組成物。

5. リチウムイオン二次電池の正極用である請求項1～4のいずれかに記載の電極用スラリー組成物。

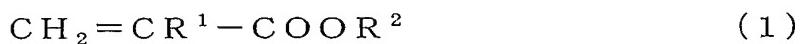
6. 液状媒体が、N-メチルピロリドンである請求項1～4のいずれかに記載の電極用スラリー組成物。

7. ポリマーYが、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体水素化物である請求項2または4に記載の電極用スラリー組成物。

8. ポリマーZが、アクリルゴムである請求項3または4に記載の電極用スラリー組成物。

9. 少なくともバインダーと電極活性物質とを含有する混合層が集電体に接着してある電極であって、

該バインダーが、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰り返し単位60～95モル%と、1-オレフィンおよび一般式(1)で表される化合物



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を、R<sup>2</sup>はアルキル基を示す。)

から選ばれる少なくとも1種の单量体由来の繰り返し単位5～30モル%とを有するポリマーXを含有するものであることを特徴とする電極。

10. バインダーが、-80～0°Cのガラス転移温度と5重量%以下のN-メチルピロリドン不溶分とを有するポリマーYをさらに含み、

ポリマーXおよびポリマーYの含有量の割合が、X:Yの重量比で1:10～10:1である請求項9記載の電極。

11. バインダーが、-80～0°Cのガラス転移温度と50重量%以上のN-メチルピロリドン不溶分とを有するポリマーZをさらに含み、

ポリマーXおよびポリマーZの含有量の割合が、X:Zの重量比で1:10～10:1である請求項9記載の電極。

12. バインダーが、ポリマーX、ポリマーYおよびポリマーZを含有し、それらの含有量の割合が、(X+Y):Zの重量比で5:1～1:5である請求項9記載の電極。

13. 請求項9～12のいずれかに記載の電極を有する二次電池。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11075

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/62, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/62, 4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-306560 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 October, 1992 (29.10.92), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 11-25989 A (JSR Corp.), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 10-188991 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Full text (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 January, 2003 (24.01.03)

Date of mailing of the international search report  
04 February, 2003 (04.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/11075

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-344838 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text (Family: none)	1-13
P,A	JP 2001-332265 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 November, 2001 (30.11.01), Full text (Family: none)	1-13

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/62, 4/02, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/62, 4/02, 10/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-306560 A (松下電器産業株式会社) 1992.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-25989 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.01.29, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-188991 A (日本ゼオン株式会社) 1998.07.21, 全文 (ファミリーなし)	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

24.01.03

## 国際調査報告の発送日

04.02.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

青木千歌子



4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 0 - 3 4 4 8 3 8 A (日立化成工業株式会社) 2 0 0 0 . 1 2 . 1 2 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3
P A	J P 2 0 0 1 - 3 3 2 2 6 5 A (日本ゼオン株式会社) 2 0 0 1 . 1 1 . 3 0 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3